

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-249292

(43)公開日 平成11年(1999)9月17日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3 A

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平10-49811

(22)出願日 平成10年(1998)3月2日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 横山 健一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 王 勇

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

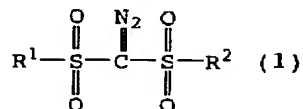
(54)【発明の名称】 ポジ型感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 K R Fエキシマレーザーなどの遠紫外線に対して高い透過率を有し、高感度（低露光エネルギー量）で効率良く酸を発生でき、かつ昇華性が小さく、優れた解像性能およびパターン形状をもたらしうる保存安定性に優れており、膜面荒れが小さく線幅制御が容易であり、微細加工に好適な感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 式 (1)

【化1】



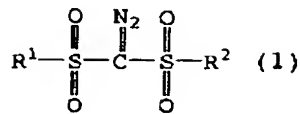
〔式 (1) において、R¹およびR²は1価の有機基であり、相互に同一でも異なってもよい。但しR¹およびR²の少なくとも一方はエステル結合(−COO−)またはアルコール性水酸基を有する。〕で表される感放射線性酸形成剤と (B) 酸解離性保護基を持つアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離

性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、とを含むポジ型感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 式 (1)

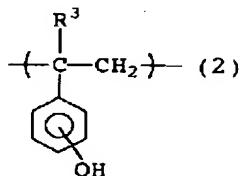
【化 1】



〔式 (1) において、 R^1 および R^2 は 1 価の有機基であり、相互に同一でも異なってもよい。但し R^1 および R^2 の少なくとも一方はエステル結合 ($-\text{COO}-$) またはアルコール性水酸基を有する。〕で表される感放射線性酸形成剤と (B) 酸解離性保護基を持つアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、とを含むことを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

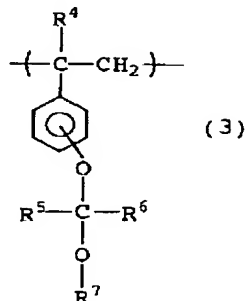
【請求項 2】 樹脂が式 (2)

【化 2】



〔式 (2) において、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わす。〕で表される繰り返し単位と式 (3)

【化 3】



〔式 (3) において、 R^4 および R^5 は水素原子またはメチル基を表わし、 R^6 は炭素数 1~4 の直鎖または分岐状のアルキル基を表しそして R^7 は炭素数 1~6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基または炭素数 5~8 の環状のアルキル基を表わす。〕で表される繰り返し単位を含有する樹脂である請求項 1 によるポジ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の感放射線性酸形成剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特に KRF エキシマレーザ等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、X 線などを含む各種の放射線を用いる微細加工に有用なレジストとして好適

なポジ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、 $0.23 \mu\text{m}$ 以下の微細加工を再現性よく行なうことの可能な技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても $0.23 \mu\text{m}$ 以下のパターンを精度よく形成することが必要であるが、従来の可視光線 (波長 $800 \sim 400 \text{ nm}$) または近紫外線 (波長 $400 \sim 300 \text{ nm}$) を用いる方法では、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高精度に形成することは極めて困難である。そこで、より短波長 (波長 300 nm 以下) の放射線の利用が鋭意検討されている。

【0003】このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル (波長 254 nm)、KrF エキシマレーザ (波長 248 nm) あるいは ArF エキシマレーザ (波長 193 nm) 等に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線を挙げることができる。これらのうち特にエキシマレーザを使用するリソグラフィはその高出力、高効率特性等の理由から、特に注目されている。このため、リソグラフィに用いられるレジストに関しても、エキシマレーザにより、 $0.23 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高感度かつ高解像度で再現性よく形成することが必要とされている。KRF エキシマレーザ等の遠紫外線に適したレジストとしては、放射線の照射 (以下、「露光」という。) により酸を生成する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学増幅型レジスト」が提案されている。

【0004】このような化学増幅型レジストとしては、例えば、特開昭 59-45439 号公報に、 t -ブチル基あるいは t -ブトキシカルボニル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、また特開昭 60-52845 号公報に、シリル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、それぞれ開示されている。またその他にも、アセタール基を含有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト (特開平 2-25850 号公報) 等、化学増幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。とくに、アセタール基を含有する樹脂を用いたレジストは、近年デバイス製造に用いられている窒化ケイ素や窒化チタンなどの塩基性の基板上でも矩形のパターンが得易いことから注目を集めている (例えば Proc. SPIE Vol. 3049, p 314 参照)。

【0005】しかしながら、デバイスの設計寸法がサブハーフミクロン以下になると、このアセタール基を含む樹脂と、従来の感放射線性酸形成剤の組み合わせでは、諸々の理由により、実用に耐えるプロセスマージンを確

保することが困難となってきた。すなわち、トリフェニル
スルフォニウムトリフレートやビス（ α -ブチルヨード
ニウム）10-カンファースルホネート等のオニウム
塩や、2,6-ジニトロベンジルスルホネート、トリス
（メタンスルフォニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸
エステルを酸形成剤として用いると、248 nmのK r
Fエキシマレーザー光の吸収が大きすぎるため、アスペ
クト比の高い微細パターンではレジスト深部まで十分な
放射光が到達せず、結果として順テーパの形状の悪い
加工しか行うことができない。また特開平5-2496 10

82号公報に記載されている置換アリールスルフォニ
ルジアゾメタンのような、アリール骨格を含むジアゾ
メタン型の酸形成剤も248 nmでの吸収が大きいため
不適当である。特開平5-249682号公報には、例
えばビス（シクロヘキシルスルフォニル）ジアゾメタ
ンのような、248 nmの吸収の小さい、アルキル置換
のジアゾメタン系酸形成剤の記載もあるが、これらの化
合物は一般に昇華性が高く、レジストに使用するとデバ
イス製造ラインを汚染する恐れがある。さらにアルキル
置換のジアゾメタン系酸形成剤は、樹脂との相互作用が
小さく、また相溶性も低い。このような酸形成剤を用
いると、現像後のレジストパターン側面の凸凹が大きく、
線幅制御に支障を来す傾向がある。詳細な機構は解明
されていないが、相溶性が低いために、酸発生剤は酸
発生剤同士、樹脂は樹脂同士でドメインを形成する傾
向を生じ、レジスト膜中で酸発生剤の濃度が高い部分
と低い部分を生じることが原因であると推察される。従
って、既知のアルキル置換のジアゾメタン系酸形成剤
を用いると結果としてレジストに用いた際に微細加工
に必要な線幅制御の精度を保つことができないという欠
点を有する。 30

【0006】一方、N-（トリフルオロメチルスルホニ
ルオキシ）ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-
2,3-ジカルボキシイミドスルホンイミドなどスルホ
ンイミド系の酸形成剤は、248 nmのK r Fエキシマ
レーザー光の透過率の比較的高いものもあるが、化学
増幅型レジストに酸拡散制御剤として一般に添加され
ている塩基の存在下で分解し易く、品質設計が難しい
という欠点を有する。このような状況から、K r F光に
高い透過率を有するのみならず、昇華性が小さく、微
量の塩基の存在下でも安定で、かつ高解像度、高感度
で精度良く線幅を制御できる感放射線性樹脂組成物の
開発が強く求められてきた。 40

【0007】

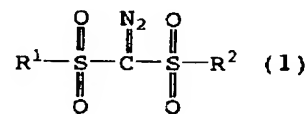
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従
来技術における前記状況に鑑み、各種放射線、特にK r
Fエキシマレーザーなどの遠紫外線に対して高い透過
率を有し、高感度（低露光エネルギー量）で効率良く
酸を発生でき、精度良く線幅を制御でき、かつ昇華性
が小さく、優れた解像性能およびパターン形状をもた
らしうる保存安定性に優れた微細加工に好適なポジ
型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本
発明のその他の目的および利点は以下の説明から明ら
かになる。 50

性樹脂組成物を提供することにある。本発明のその
他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によると、本
発明の前記目的は、(A)式(1)

【化4】

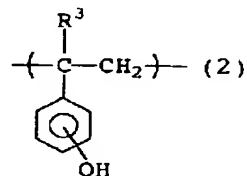


【式(1)において、 R^1 および R^2 は1価の有機基であ
り、相互に同一でも異なってもよい。但し R^1 およ
び R^2 の少なくとも一方はエステル結合（ $-\text{COO}-$ ）
またはアルコール性水酸基を有する。】で表される感
放射線性酸形成剤と（B）酸解離性保護基を持つアル
カリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該
酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性とな
る樹脂、とを含むことを特徴とするポジ型感放射線
性樹脂組成物、によって達成される。

【0009】本発明によると、前記目的は、好まし
くは、(A)上記式(1)で表される感放射線性酸形成
剤と、(C)式(2)

【0010】

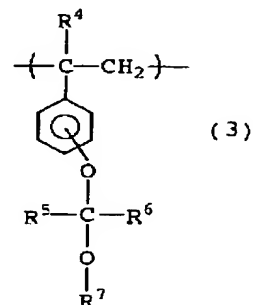
【化5】



【式(2)において、 R^3 は水素原子またはメチル基を
示す。】で表される繰り返し単位と式(3)

【0011】

【化6】



【式(3)において、 R^4 は水素原子またはメチル基を
示し、 R^5 は水素原子またはメチル基を示し、 R^6 は炭
素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示しそし
て R^7 は炭素数1~6の直鎖もしくは分岐のアルキル基
または炭素数5~8の環状のアルキル基を示す。】で
表される繰り返し単位を必須単位として含有する樹
脂、とを含むことを特徴とするポジ型の感放射線性
樹脂組成物

物、によって達成される。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】感放射線性酸形成剤 (A)

本発明に先立ち、発明者らは既知の各種酸形成剤について改良の方向を模索した。すなわちオニウム塩やスルホン酸エステルにおいては、各種置換基の導入による透明性の向上等を試み、またスルホンイミド系では塩基に対する安定性の向上を、そしてジアゾスルホン系については解像性の向上と昇華性の抑制方法を探索した。その結果、ジアゾスルホン系について、極性や水素結合性の高い置換基や結合を導入すると、フェノール性樹脂を主体とするバインダーとの相互作用が高まり、昇華性を実用的に全く問題の無いレベルまで抑制できることを見いだした。さらに様々な極性基や水素結合性基を導入したジアゾスルホン系酸形成剤を合成し、評価を継続したところ、特にエステル結合またはアルコール性水酸基を有するジアゾスルホン系酸形成剤を用いると、特異的に解像性能が伸び、かつレジスト膜側面の凸凹を抑制することを見だし、本発明に到達した。

【0014】以下、感放射線性酸形成剤 (A) (以下酸形成剤 (A) ということがある) について説明する。本発明の感放射線性樹脂組成物に用いられる酸形成剤

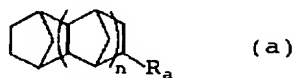
(A) は前記式 (1) で表される。式 (1) において、 R^1 および R^2 は 1 価の有機基であり、相互に同一でも異なってもよい。但し R^1 および R^2 の少なくとも一方はエステル結合 ($-COO-$) またはアルコール性水酸基を有する。

【0015】 R^1 、 R^2 のいずれか一方がエステル結合またはアルコール性水酸基を有する 1 価の有機基であれば、他方は、エステル結合またはアルコール性水酸基を含まない有機基でもよい。エステル結合またはアルコール性水酸基を含まない 1 価の有機基としては、非環式炭化水素基や単環状アルキル基などを好ましいものとして挙げるができる。

【0016】 R^1 および R^2 の 1 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基等の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等の炭素数 3 ~ 12 の分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の単環状アルキル基；または、下記式 (a) で表される環を少なくとも 2 個以上有する基、

【0017】

【化 7】

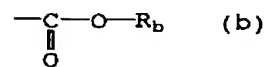


【式 (a) において、 R_a は水素原子またはメチル基を示しそして n は 0 ~ 3 の数を示す。】が挙げられる。

【0018】 R^1 および R^2 のエステル結合を有する有機基 (以下、「エステル結合有機基」という) としては、前記した 1 価の有機基の少なくとも 1 つの水素原子が、下記式 (b)

【0019】

【化 8】

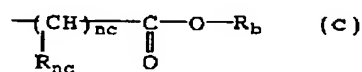


【式 (b) において、 R_b は直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。】で表されるエステル結合を有する基で置換された基が挙げられる。

【0020】 R_b の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、前記したものが挙げられる。エステル結合を有する有機基の具体例としては、下記式 (c)

【0021】

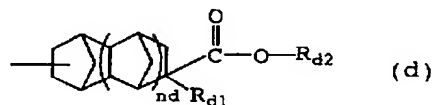
【化 9】



【式 (c) において、 n_c は 2 ~ 5 の数を示し、 R_b の定義は式 (b) に同じである。 R_{nc} は水素原子、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示し、複数個存在する R_{nc} は同一でも異なってもよい。】で表される基および下記式 (d)

【0022】

【化 10】



【式 (d) において、 n_d は 0 ~ 3 の数を示し、 R_{d1} は水素原子またはメチル基を示し、 R_{d2} は式 (b) で示した R_b と同一の基を示す。】で表される基を挙げるができる。

【0023】また、 R^1 および R^2 のアルコール性水酸基を有する有機基としては、前記した 1 価の有機基の少なくとも 1 つの水素原子がヒドロキシル基で置換された基、前記した単環状アルキル基の少なくとも 1 つの水素原子がヒドロキシメチル基 ($-CH_2OH$) で置換された基、前記式 (a) で表される基の少なくとも 1 つの水素原子がヒドロキシメチル基 ($-CH_2OH$) で置換された基等を挙げられる。

【0024】感放射線性酸形成剤 (A) の配合量は、酸解離性保護基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂 100 重量部当たり、通常、0.001 ~ 50 重量部、好ましくは 0.01 ~ 30 重量部、特に好ましくは 0.1 ~ 25 重量部である。感放射線性酸形成剤 (A) の配合量が 0.001 重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、また 50 重量部を超えると、レジストの

塗布性や耐熱性の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0025】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、前記感放射線性酸形成剤（A）以外の感放射線性酸発生剤を配合することができる。かかる感放射線性酸発生剤としては、例えば、①オニウム塩化合物、②ハロゲン含有化合物、③スルホン酸エステル化合物、④キノンジアジド化合物、⑤スルホンイミド化合物、⑥ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。これらの感放射線性酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

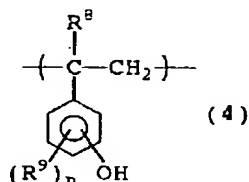
【0026】感放射線性酸発生剤の配合量は、各感放射線性酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸解離性保護基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは20重量部以下、特に好ましくは15重量部以下である。感放射線性酸発生剤の配合量が20重量部を超えると、樹脂組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

【0027】酸解離性基含有樹脂（B）

本発明において使用される酸解離性保護基を持つアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂」という。）は、フェノール性水酸基、カルボキシ基等の1種以上の酸性官能基を含有するアルカリ可溶性樹脂、例えば後述する式（4）～（7）で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中のフェノール性水酸基やカルボキシ基の如き酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で保護した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0028】

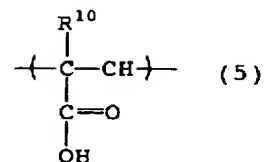
【化11】



【式（4）において、R⁸は水素原子またはメチル基を表し、R⁹はハロゲン原子または炭素数1～6の1価の有機基を表しそしてnは3以下の自然数を示す。】

【0029】

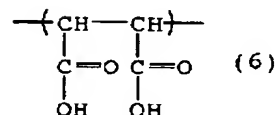
【化12】



【式（5）において、R¹⁰は水素原子またはメチル基を示す。】

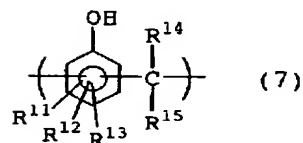
【0030】

10 【化13】



【0031】

【化14】



【式（7）において、R¹¹～R¹⁵は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1から4のアルキル基を示す。】

【0032】酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性保護基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

【0033】前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、α-メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0034】また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオ

キシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0035】また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換プロピル基としては、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0036】また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0037】前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピパロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-

トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0038】さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0039】これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、等が好ましい。

【0040】酸解離性基含有樹脂中における酸解離性保護基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性保護基との合計数に対する酸解離性保護基の数の割合）は、酸解離性保護基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。また、酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは1,000~500,000、さらに好ましくは3,000~200,000である。酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性保護基を導入することによって製造することができ、また酸解離性保護基を有する1種以上の単量体の（共）重合、酸解離性保護基を有する1種以上の重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。

【0041】本発明における酸解離性基含有樹脂としては、特にポリ（ヒドロキスチレン）中の水酸基の水素原子の一部を前記酸解離性保護基で置換した樹脂、ヒドロキスチレンおよび／またはヒドロキシ- α -メチルスチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体中の水酸基の水素原子および／またはカルボキシ基の水素原子の一部あるいは全部を前記酸解離性保護基で置換した樹脂等が好ましい。特に好ましい樹脂としては、後述するアセタール含有樹脂（C）を挙げることができる。

【0042】酸解離性基含有樹脂は、またアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で解離して、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有するものである。本発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することが

できる。また、これらの樹脂はフェノール性低分子やアルカリ溶解性制御剤、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基に酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基を導入した化合物等とともに用いることもできる。

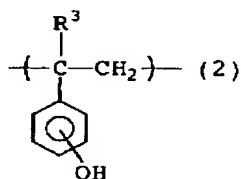
【0043】アセタール含有樹脂 (C)

以下、本発明においてアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂として用いられるアセタール含有樹脂 (C) について説明する。アセタール含有樹脂 (C) は、式

(2) で表される繰り返し単位と式 (3) で表される繰り返し単位を必須単位として含有する樹脂、

【0044】

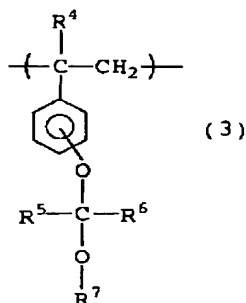
【化15】



〔式 (2) において、 R^3 は水素原子またはメチル基を表わす。〕

【0045】

【化16】



〔式 (3) において、 R^4 および R^5 は水素原子またはメチル基を表わし、 R^6 は炭素数 1～4 の直鎖または分岐状のアルキル基を表しそして R^7 は炭素数 1～6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数 5～8 の環状のアルキル基を表わす。〕である。

【0046】 R^6 の炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。 R^7 の炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。 R^7 の炭素数 5～8 の環状のアルキル基としては、例えばシクロペンチル

基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

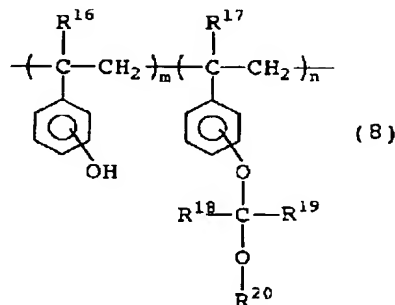
【0047】アセタール含有樹脂中におけるアセタール基の導入率（アセタール基含有樹脂中のフェノール性水酸基とアセタール基との合計数に対するアセタール基の数の割合）は、アセタール基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の構造により一概には規定できないが、好ましくは 5～90%、さらに好ましくは 10～80% である。

【0048】また、アセタール基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「 M_w 」という。）は、好ましくは 1,000～500,000、さらに好ましくは 3,000～200,000 である。アセタール基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に 1 種以上のアセタール基を導入することによって製造することができる。またアセタール基を有する 1 種以上の単量体の（共）重合、アセタール基を有する 1 種以上の重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。

【0049】本発明におけるアセタール基含有樹脂としては、特にポリ（ヒドロキシスチレン）中の水酸基の水素原子の一部を前記アセタール基で置換した樹脂（一般式 (8)）、ヒドロキシスチレンおよび／またはヒドロキシ- α -メチルスチレンを（メタ）アクリル酸誘導体や他のスチレン誘導体と共重合した樹脂中の水酸基の水素原子の一部をアセタール基で置換した樹脂（一般式 (9)）等が好ましい。

【0050】

【化17】

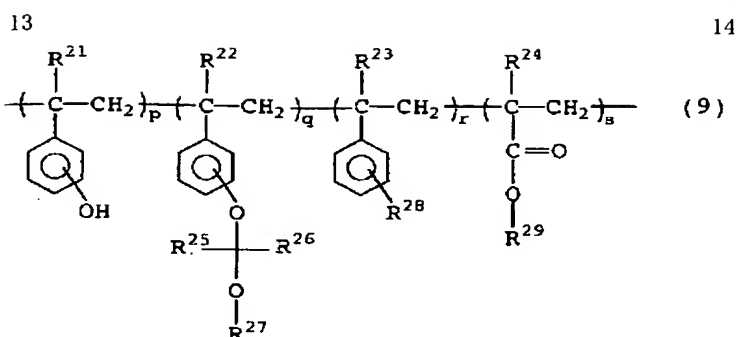


〔式 (8) において、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{19} は炭素数 1～4 の直鎖または分岐状のアルキル基を示しそして R^{20} は炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基または炭素数 5～8 の環状のアルキル基を示し、 m 、 n は次の関係を満たす数を示す。

$$0.10 \leq m / (m + n) \leq 0.95, \quad 0.05 \leq n / (m + n) \leq 0.90$$

【0051】

【化18】



〔式 (9) において、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{25}$ は水素原子またはメチル基を示し、 R^{26} は炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐状のアルキル基を示し、 R^{27} は炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐状のアルキル基または炭素数 5 ～ 8 の環状のアルキル基を示し、 R^{28} は水素原子または炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐状のアルコキシル基、 t -ブトキシカルボニルオキシ基、 t -ブトキシカルボニルメチルオキシ基を示し、そして R^{29} は炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基または炭素数 5 ～ 8 の環状のアルキル基を示し、ここで、 p 、 q 、 r 、 s は次の (i) ～ (iii) を満足する関係を 20 有する。

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & 20 < p / (p + q + r + s) < 80, \\ & 5 < q / (p + q + r + s) < 60, \\ & 0 < r / (p + q + r + s) < 40, \\ & s \geq 0, \end{aligned}$$

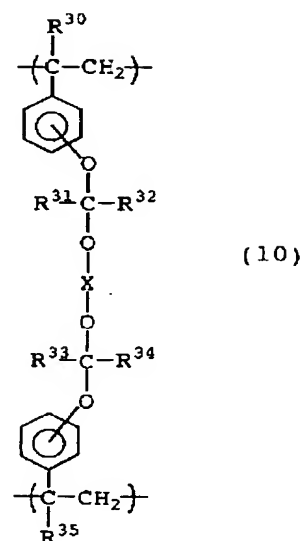
$$\begin{aligned} \text{(ii)} \quad & 20 < p / (p + q + r + s) < 80, \\ & 5 < q / (p + q + r + s) < 60, \\ & r \geq 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(iii)} \quad & 20 < p / (p + q + r + s) < 80, \\ & 5 < q / (p + q + r + s) < 60, \\ & 0 < r / (p + q + r + s) < 40, \\ & 0 < s / (p + q + r + s) < 40 \end{aligned}$$

【0052】さらに、アセタール基含有樹脂は、必要に応じて架橋構造を有した繰返し単位をさらに含有した樹脂を使用することができる。ここで架橋構造を有した繰返し単位としては、ポリヒドロキシスチレンとジビニルエーテル等とを反応させて得られる下記式 (10) で表される基またはジ (メタ) アクリル単体を共重合して得られる下記式 (11) で表される基を有する繰返し単位が好ましい。

【0053】

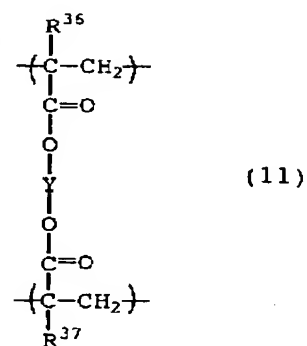
【化 19】



〔ここで、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{33} および R^{35} は同一もしくは異なり、水素原子またはメチル基を示し、 R^{32} および R^{34} は同一もしくは異なり、メチル基またはエチル基を示し、そして X は 2 価の有機基を示す。〕

【0054】

【化 20】



〔ここで、 R^{36} および R^{37} は同一もしくは異なり、水素原子またはメチル基を示し、そして Y は 2 価の有機基を示す。〕

【0055】上記、アセタール基含有樹脂は、単独または 2 種以上を混合して使用することができる。また、これらの樹脂は、他の樹脂や、フェノール性低分子、アルカリ溶解性制御剤例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基等とともに用いることもできる。

【0056】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。先ず、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸形成剤（A）の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～50重量部、好ましくは0.01～30重量部、特に好ましくは0.1～25重量部である。感放射線性酸形成剤（A）の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、また50重量部を超えると、レジストの塗布性や耐熱性の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0057】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、露光によって感放射線性酸形成剤から生成された酸のレジスト被膜中での拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する目的で、樹脂組成物に配合される成分である。かかる酸拡散制御剤を使用することにより、パターン形状やマスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。酸拡散制御剤としては、例えば、レジストパターンの形成工程における露光後あるいは加熱後においても塩基性を保持しうる窒素化合物が好ましい。

【0058】このような窒素化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、2-ベンジルピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチ

ルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

【0059】これらの酸拡散制御剤のうち、特に、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリドデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、2-ベンジルピリジン、4-ベンジルピリジン、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、4-フェニルピリジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ニコチン酸アミド等が好ましい。

【0060】前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、その種類、感放射線性酸形成剤の種類等に応じて変わるが、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0061】前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができる。好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業製）、ポリフロー（共栄油脂化学工業製）、エフトップ（トーケムプロダクツ製）、メガファック（大日本インキ化学工業製）、フロラード（住友スリーエム製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子製）等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0062】界面活性剤の配合量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸形成剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。

【0063】これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩

和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には 4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0064】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば 5~50 重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μ m 程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができる。より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 γ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0065】このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチ

ル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等が好ましい。

【0066】前記溶剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を 1 種以上添加することもできる。

【0067】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理(以下、「PB」という。)を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線は、水銀灯の輝線スペクトル(波長 254 nm)、KrF エキシマレーザ(波長 248 nm)、ArF エキシマレーザ(波長 193 nm)等の遠紫外線が好ましいが、感放射線性酸形成剤の種類に応じて、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。その加熱条件は、樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200℃、好ましくは 50~150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。

【0068】アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の 1 種以上を、通常、1~10 重量%、好ましくは 2~5 重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、

テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0069】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0070】ポジ型感放射線性樹脂組成物の調製

表1（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、各組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚 $0.7\mu\text{m}$ のレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、（株）ニコン製KrFエキシマレーザー照射装置（商品名NSR-2005 EX8A）を用い、波長 248nm のエキシマレーザーを、マスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また、一部の実施例は、KrFエキシマレーザーに替えて、簡易型の電子線直描装置（ 50KeV ）を用いて電子線を照射した。放射線照射後、表2に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、 2.38 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、 23°C で60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成させた。各実施例および比較例の評価結果を、表3（ポジ型感放射線性樹脂組成物）に示す。ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

【0071】非昇華性

レジストを回転塗布した直径4インチのシリコン基板10枚と、別の直径4インチの新品シリコン基板1枚を準備し、レジストPB（ 100°C 、90秒）時に、新品基板の研磨面が、レジストを回転塗布した基板のレジスト塗布面と2mm間隔で向かい合わせになるように設置する。レジスト10枚を連続でPBし、新品基板の研磨面に昇華物による曇りが目視で確認できるものを「不可」、研磨面の昇華物による曇りが目視で認められなければ「良」とした。

【0072】感度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅 $0.25\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【0073】解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（ μm ）を解像度とした。

パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅 $0.25\mu\text{m}$ の1L1Sの方形状断面の下辺の寸法 L_a と上辺の寸法 L_b とを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、 $0.85 \leq L_b/L_a \leq 1$ を満足し、かつ基板付近にパターンのえぐれやパターン上層部の底のないものを、パターン形状が「良」とし、これらの条件の少なくとも1つを満たさないものを、パターン形状が「不可」とした。

【0074】膜面荒れ

設計線幅 $0.26\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン（1L1S）のラインパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、図1に示すように、該ラインパターンの横側面に沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と設計線幅 $0.26\mu\text{m}$ との差 ΔCD を測定して、下記基準で評価した。図1において、（イ）はレジストパターンの平面図、（ロ）はレジストパターンの側面図であり、凹凸は実際より誇張されている。

ΔCD が $0.01\mu\text{m}$ 未満：良

ΔCD が $0.01\mu\text{m}$ 以上：不良

【0075】保存安定性

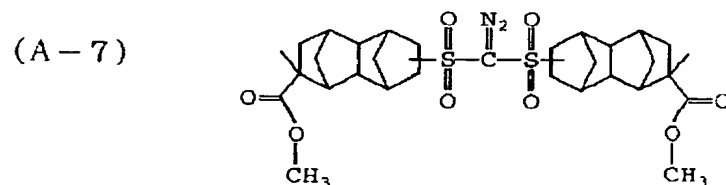
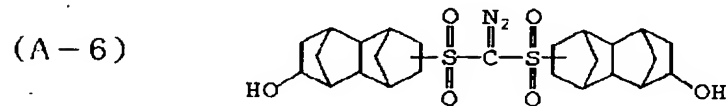
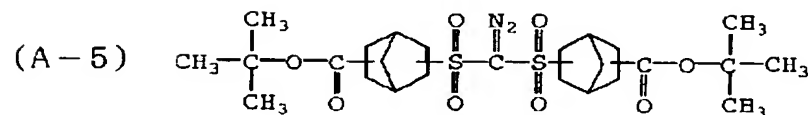
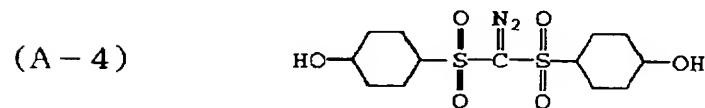
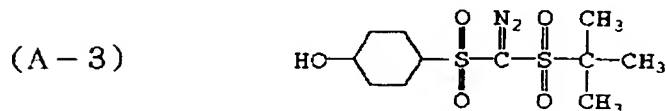
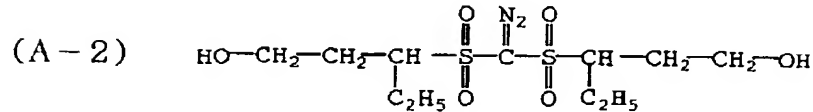
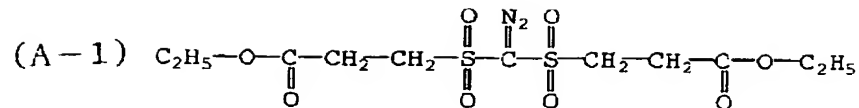
室温でレジスト溶液を6ヶ月保存し、感度の変化が $\pm 5\%$ 未満のものを「良」、感度が 5% 以上変化するものを「不可」とした。各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

【0076】感放射線性酸形成剤（A）

各実施例で用いた酸形成剤（A）は、下記の通りである。

【0077】

【化21】



【0078】その他の感放射線性酸発生剤

(α-1) トリフェニルスルホニウムノナフロブタ
ンスルホネート

(α-2) ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウ
ム 10-カンファースルホネート

(α-3) N-(トリフルオロメチルスルホニルオキ
シ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-
ジカルボキシイミドスルホンイミド

(α-4) ビス (シクロヘキシルスルフォニル) ジアゾ
メタン

【0079】酸解離性基含有樹脂

(B-1) ポリ (ヒドロキシスチレン) のフェノール性
水酸基の水素原子の26モル%が *t*-ブトキシカルボ
ニル基で置換された樹脂 (Mw=9,000)

(B-2) ポリ (ヒドロキシスチレン) のフェノール性
水酸基の水素原子の25モル%が *t*-ブトキシカルボニ
ルメチル基で置換された樹脂 (Mw=25,000)

(B-3) ポリ (ヒドロキシスチレン) のフェノール性
水酸基の水素原子の32モル%が *t*-ブチル基で置換さ
れた樹脂 (Mw=15,000)

(B-4) ヒドロキシ-α-メチルスチレンと *t*-ブチ
ルアクリレートとの共重合体 (共重合モル比=5:5、
Mw=12,000)

(B-5) 4-ヒドロキシスチレンと *t*-ブチルアクリ
レートとの共重合体 (共重合モル比=65:35、Mw
=10,000)

(B-6) 4-ヒドロキシスチレンとスチレン、*t*-ブ
チルアクリレートとの三元共重合体 (共重合モル比=6
0:20:20、Mw=12,500)

【0080】アセタール基含有樹脂 (C)

(C-1) ポリ (ヒドロキシスチレン) のフェノール性
水酸基の水素原子の34モル%が1-エトキシエチル基

で置換された樹脂 ($M_w = 9,000$)

(C-2) ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の15モル%が1-エトキシエチル基で置換され、18モル%が1-エトキシプロピル基で置換された樹脂 ($M_w = 10,000$)

(C-3) ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-エトキシエチル基で置換され、8モル%がt-ブトキシカルボニルオキシ基で置換された樹脂 ($M_w = 10,000$)

(C-4) ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%が1-エトキシエチル基で置換され、10モル%がt-ブチル基で置換された樹脂 ($M_w = 12,000$)

(C-5) 4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体(共重合比9/1)のフェノール性水酸基の25モル%が1-シクロヘキシルオキシエチル基で置換された樹脂 ($M_w = 18,000$)

*

* (C-6) 4-ヒドロキシスチレンとt-ブチルアクリレートとの共重合体(共重合モル比=90:10、 $M_w = 12,000$)のフェノール性水酸基の25モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂 ($M_w = 18,000$)

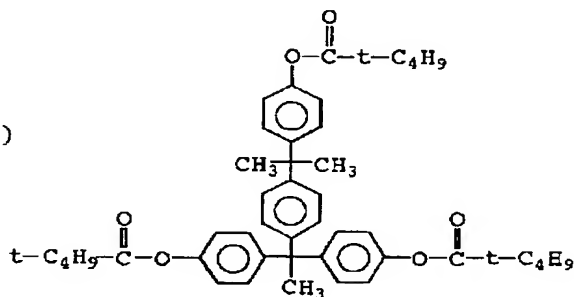
(C-7) ポリ(ヒドロキシスチレン) ($M_w = 5000$)をp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩触媒存在下でエチルビニルエーテルおよびジエチレングリコールジビニルエーテルと反応させて得られた、ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の24モル%が1-エトキシエチル基で置換され、ジエチレングリコール骨格を有する架橋基で平均6量体としたアセタール架橋樹脂 ($M_w = 30,000$)

【0081】アルカリ溶解性制御剤

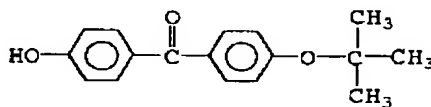
【0082】

【化22】

($\beta-1$)



($\beta-2$)



【0083】その他の成分

酸拡散制御剤として、ジメチルドデシルアミン ($\gamma-1$)、トリオクチルアミン ($\gamma-2$)、ベンズイミダゾール ($\gamma-3$) または2-ベンジルピリジン ($\gamma-4$) を用い、溶剤として、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル ($\delta-1$)、プロピレングリコールモノメチルエ

ーテルアセテート ($\delta-2$) を用いた。

【0084】

【実施例】実施例1~31、比較例1~3

【0085】

【表1】

	樹脂 (B)	樹脂 (C)	溶解 制御剤 (β)	酸形成剤 (A)	酸形成剤 (α)	酸拡散 制御剤 (γ)	溶剤 (δ)
	部	部	部	部	部	部	部
実施例1		C-1 100		A-1 8		γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例2		C-2 100		A-2 5	α-1 0.5	γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例3		C-3 100		A-3 5	α-2 1.0	γ-2 0.10	δ-1 300 δ-2 100
実施例4		C-4 100		A-4 5	α-3 5.0	γ-3 0.15	δ-1 300 δ-2 100
実施例5		C-5 100		A-5 3		γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例6		C-6 100		A-6 5		γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例7		C-7 100		A-7 10		γ-1 0.05 γ-4 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例8	B-1 20	C-1 80		A-7 5	α-1 0.5	γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例9	B-2 20	C-1 80		A-7 5	α-1 1.5	γ-2 0.10	δ-1 300 δ-2 100
実施例10	B-3 20	C-1 80		A-7 1	α-1 0.3	γ-2 0.02 γ-4 0.03	δ-1 300 δ-2 100
実施例11	B-4 20	C-1 80		A-7 5		γ-2 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例12	B-5 20	C-1 80		A-5 8		γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例13	B-6 20	C-1 80		A-5 8		γ-1 0.04 γ-3 0.01	δ-1 300 δ-2 100
実施例14		C-1 50 C-3 50		A-5 8		γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例15	B-1 20	C-1 40 C-3 40		A-3 5	α-2 0.5	γ-2 0.05 γ-4 0.02	δ-1 300 δ-2 100
実施例16		C-1 50 C-5 50		A-4 5		γ-1 0.05	δ-1 300 δ-2 100
実施例17	B-1 20	C-2 80		A-1 5	α-3 5.0	γ-3 0.15	δ-1 400
実施例18	B-1 30	C-7 70		A-2 12	α-1 0.5	γ-1 0.10	δ-1 400
実施例19	B-2 40	C-7 60		A-5 5	α-1 1.0	γ-1 0.05	δ-1 400
実施例20	B-3 70	C-7 30		A-7 5		γ-2 0.02 γ-3 0.03	δ-1 400
実施例21	B-4 20	C-7 80		A-7 5	α-3 0.5	γ-3 0.05	δ-1 400
実施例22	B-5 20	C-7 80		A-5 3 A-7 5		γ-1 0.05	δ-2 400
実施例23	B-6 10	C-7 90		A-2 5	α-2 0.3	γ-3 0.05	δ-2 400
実施例24	B-1 60	C-1 40	β-1 10	A-3 5	α-1 1.0	γ-1 0.10	δ-2 400
実施例25	B-1 20	C-1 80	β-2 10	A-2 5	α-1 1.5	γ-1 0.10 γ-2 0.20	δ-2 400
実施例26	B-1 100			A-1 2 A-4 10	α-1 0.5	γ-1 0.05 γ-3 0.05	δ-2 400
実施例27	B-1 50 B-2 50			A-2 5	α-1 1.0	γ-1 0.05	δ-2 400
実施例28	B-1 20	C-1 80		A-6 8	α-1 1.5	γ-2 0.10	δ-1 150 δ-2 250
実施例29	B-3 30	C-1 70		A-7 5	α-2 1.0	γ-2 0.10	δ-1 150 δ-2 250
実施例30	B-4 30	C-1 70		A-1 5	α-2 5.0	γ-2 0.15	δ-1 150 δ-2 250
実施例31	B-6 20	C-1 80		A-3 5 A-5 5	α-1 5.0	γ-2 0.15	δ-1 150 δ-2 250
比較例1	B-1 100				α-1 1.5	γ-1 0.10	δ-1 300 δ-2 100
比較例2	B-6 60	C-1 40			α-3 5.0	γ-3 0.15	δ-1 300 δ-2 100
比較例3		C-1 100			α-4 5.0	γ-2 0.10 γ-3 0.05	δ-1 300 δ-2 100

	PEB温度 (°C)	PEB時間 (SEC.)	露光光源	PEB温度 (°C)	PEB時間 (SEC.)
実施例1	90	60	KRFエキシマレーザー	90	60
実施例2	80	60	KRFエキシマレーザー	100	60
実施例3	90	60	KRFエキシマレーザー	100	90
実施例4	100	60	KRFエキシマレーザー	110	60
実施例5	110	60	KRFエキシマレーザー	110	60
実施例6	90	60	KRFエキシマレーザー	110	60
実施例7	90	60	KRFエキシマレーザー	100	60
実施例8	80	60	KRFエキシマレーザー	90	60
実施例9	90	60	KRFエキシマレーザー	90	60
実施例10	100	60	KRFエキシマレーザー	100	60
実施例11	105	60	KRFエキシマレーザー	90	60
実施例12	110	60	KRFエキシマレーザー	100	60
実施例13	95	90	KRFエキシマレーザー	110	90
実施例14	90	60	KRFエキシマレーザー	100	60
実施例15	90	60	KRFエキシマレーザー	90	60
実施例16	90	90	KRFエキシマレーザー	100	90
実施例17	90	60	KRFエキシマレーザー	110	60
実施例18	90	60	KRFエキシマレーザー	100	60
実施例19	95	120	KRFエキシマレーザー	110	90
実施例20	90	60	KRFエキシマレーザー	90	60
実施例21	100	60	KRFエキシマレーザー	115	60
実施例22	80	60	KRFエキシマレーザー	100	90
実施例23	90	60	KRFエキシマレーザー	90	60
実施例24	90	90	KRFエキシマレーザー	90	90
実施例25	100	60	KRFエキシマレーザー	110	60
実施例26	90	60	KRFエキシマレーザー	100	60
実施例27	110	60	KRFエキシマレーザー	110	60
実施例28	90	60	電子線	100	60
実施例29	90	60	電子線	110	60
実施例30	95	60	電子線	110	60
実施例31	90	60	電子線	110	60
比較例1	90	60	KRFエキシマレーザー	100	60
比較例2	90	60	KRFエキシマレーザー	100	60
比較例3	90	60	KRFエキシマレーザー	100	60

【0087】

【表3】

	昇華性	感度 (mj/cm ²)	解像度 (μ m)	パターン形状	保存安定性	膜面荒れ
実施例1	良	26	0.21	良	良	良
実施例2	良	24	0.22	良	良	良
実施例3	良	27	0.22	良	良	良
実施例4	良	28	0.22	良	良	良
実施例5	良	22	0.22	良	良	良
実施例6	良	19	0.22	良	良	良
実施例7	良	25	0.21	良	良	良
実施例8	良	28	0.21	良	良	良
実施例9	良	33	0.22	良	良	良
実施例10	良	21	0.21	良	良	良
実施例11	良	26	0.22	良	良	良
実施例12	良	26	0.22	良	良	良
実施例13	良	28	0.21	良	良	良
実施例14	良	25	0.22	良	良	良
実施例15	良	23	0.22	良	良	良
実施例16	良	23	0.22	良	良	良
実施例17	良	30	0.22	良	良	良
実施例18	良	28	0.22	良	良	良
実施例19	良	24	0.22	良	良	良
実施例20	良	23	0.21	良	良	良
実施例21	良	25	0.22	良	良	良
実施例22	良	25	0.22	良	良	良
実施例23	良	26	0.22	良	良	良
実施例24	良	25	0.22	良	良	良
実施例25	良	27	0.22	良	良	良
実施例26	良	21	0.23	良	良	良
実施例27	良	28	0.23	良	良	良
実施例28	良	23	0.21	良	良	良
実施例29	良	24	0.21	良	良	良
実施例30	良	26	0.22	良	良	良
実施例31	良	29	0.21	良	良	良
比較例1	良	20	0.25	不可	良	不良
比較例2	良	25	0.25	良	不可	良
比較例3	不可	22	0.24	良	良	不良

【0088】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は各種放射線、特にKRFエキシマレーザーなどの遠紫外線に対して高い透過率を有し、高感度（低露光エネルギー量）で効率良く酸を発生でき、かつ昇華性が小さく、優れた解像性能およびパターン形状をもたらす保存安定性に優れており、膜面荒れが小さく、線幅制御が容易であり、微細加工に好適な感放射線性樹脂組成物である。

る。したがって、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、特に、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用のレジストとして極めて有用である。

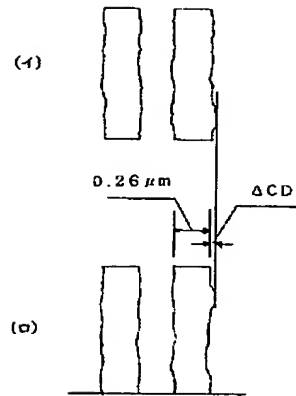
【0089】

【図面の簡単な説明】

【図1】ラインパターンの横側面の膜面荒れの評価法を示す模式図である。

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 岩永 伸一郎
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内